

10/511639

Express Mail Label No. EV607367073US

DT05 Rec'd PCT/PTO 18 OCT 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: JUNG-WON KANG, ET AL.)
For: ORGANIC SILICATE POLYMER AND INSULATION FILM)
COMPRISING THE SAME)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim the benefits of the filing date of April 18, 2002 to Korean Patent Application No. 10-2002-0021140 and the filing date of April 18, 2002 to Korean Patent Application No. 10-2002-0021141 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By


Soonja Bae
Reg. No. (SEE ATTACHED)
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
PTO Customer No. 23413
Telephone: (860) 286-2929
Fax: (860) 286-0115

Date: October 18, 2004

BEST AVAILABLE COPY



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2002-0021140
Application Number

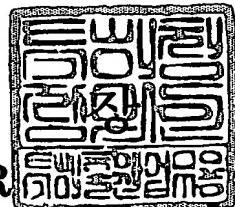
REC'D 23 APR 2003
WIPO PCT

출 원 년 월 일 : 2002년 04월 18일
Date of Application APR 18, 2002

출 원 인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2003 년 03 월 28 일



특 허 청

COMMISSIONER

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002.04.18
【발명의 명칭】	유기실리케이트 종합체 및 이를 함유하는 절연막
【발명의 영문명칭】	ORGANIC SILICATE POLYMER AND INSULATION FILM COMPRISING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2001-042182-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강정원
【성명의 영문표기】	KANG, JUNG WON
【주민등록번호】	741102-1010813
【우편번호】	139-230
【주소】	서울특별시 노원구 하계동 극동아파트 2동 306호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	고민진
【성명의 영문표기】	KO, MIN JIN
【주민등록번호】	640213-1042416
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG사원아파트 5동 304호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신동석
【성명의 영문표기】	SHIN, DONG SEOK

【주민등록번호】	700129-1140621
【우편번호】	138-240
【주소】	서울특별시 송파구 신천동 시영아파트 48동 207호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강귀권
【성명의 영문표기】	KANG, GWI GWON
【주민등록번호】	750725-1063734
【우편번호】	157-013
【주소】	서울특별시 강서구 화곡3동 1036-19호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문명선
【성명의 영문표기】	MOON, MYUNG SUN
【주민등록번호】	711015-2149517
【우편번호】	302-120
【주소】	대전광역시 서구 둔산동 샘머리아파트 105동 804호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	남혜영
【성명의 영문표기】	NAM, HAE YOUNG
【주민등록번호】	751007-2388219
【우편번호】	361-272
【주소】	충청북도 청주시 흥덕구 복대2동 보성아파트 103동 407호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최범규
【성명의 영문표기】	CHOI, BUM GYU
【주민등록번호】	730216-1346113
【우편번호】	305-751
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 311동 204호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김영득
 【성명의 영문표기】 KIM, YOUNG DUK
 【주민등록번호】 681008-1055318
 【우편번호】 305-390
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 청구아파트 101동 904호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김병노
 【성명의 영문표기】 KIM, BYUNG RO
 【주민등록번호】 680928-1018010
 【우편번호】 305-762
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 406동 406호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 권원종
 【성명의 영문표기】 KWON, WON JONG
 【주민등록번호】 700107-1037611
 【우편번호】 305-728
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 106동 705호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박상민
 【성명의 영문표기】 PARK, SANG MIN
 【주민등록번호】 740603-1409011
 【우편번호】 301-757
 【주소】 대전광역시 중구 유천2동 현대아파트 110동 402호
 【국적】 KR

【심사청구】

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인)

20020021140

출력 일자: 2003/4/8

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	5	면	5,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	11	항	461,000	원
【합계】			495,000	원
【첨부서류】			1.	요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 기계적 특성과 저유전 특성이 우수한 유기실리케이트 중합체에 관한 것으로, 특히 하이드로 실란화합물을 물 또는 알코올 존재하에서 산화반응시키는 단계, 및 산화된 하이드로 실란화합물을 단독으로 가수분해 및 축합반응시키거나, 실란화합물 또는 실란 올리고머파의 가수분해 및 축합반응시키는 단계를 포함하는 유기실리케이트 중합체의 제조방법과 이 제조방법으로 제조되는 유기실리케이트 중합체를 이용하는 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물, 이 조성물이 도포되어 경화된 반도체 소자의 절연막의 제조방법, 및 이 제조방법에 의해 제조되는 절연막을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다.

본 발명에 따라 제조한 유기실리케이트 중합체는 반도체 소자의 고속화와 소비전력을 감소시킬 수 있고, 금속 배선의 상호 간섭 현상을 현저히 저하시킬 수 있는 저유전 배선 층간 절연막으로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 이를 절연막에 적용하면 얻어지는 막은 절연성이 우수하고, 도막의 균일성, 유전율 특성, 도막의 기계적 물성이 모두 우수하다.

【색인어】

유기실리케이트 중합체, 하이드로 실란 화합물, 실란화합물, 실란 올리고머, 가수분해 축합물, 절연막, 반도체 소자, 저유전

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기실리케이트 중합체 및 이를 함유하는 절연막 {ORGANIC SILICATE POLYMER AND INSULATION FILM COMPRISING THE SAME}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 기계적 특성과 저유전 특성이 우수한 유기실리케이트 중합체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기계적 특성과 저유전 특성이 우수한 유기실리케이트 중합체의 제조방법, 이로부터 제조되는 유기실리케이트 중합체와 이를 이용하는 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물, 이 조성물을 적용한 절연막의 제조방법, 및 이로부터 제조되는 절연막을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다.
- <2> 최근 반도체 소자의 집적도가 증가하면서 소자 내부를 연결하는 도선의 선폭이 급속하게 줄어들고 있으며, 2003년경에는 $0.1 \mu\text{m}$ 의 회로 선폭을 이용한 고밀도의 소자가 개발될 것으로 예상된다.
- <3> 일반적으로 반도체 소자의 속도는 트랜지스터의 스위칭 속도와 시그널(signal)의 전달 속도에 비례하고, 시그널의 전달 속도는 배선물질의 저항과 충간 절연막의 정전용량의 곱으로 표시되는 RC 지연(delay)에 의하여 결정된다. 반도체 소자의 집적도가 높아지면 소자내부를 연결하는 금속선간의 폭이 좁아지고, 굽기는 가늘어짐과 동시에 길이는 기하급수적으로 증가하여, 고밀도 칩상의 속도는 스위칭 속도보다는 고밀도 칩상의

RC 지연에 의하여 결정된다. 따라서 고속의 칩을 제조하기 위해서는 저항이 작은 도체와 유전율이 낮은 절연물질을 사용하여야 한다. 또한 저유전 물질의 사용은 반도체 소자의 속도 증가뿐만 아니라, 소비전력을 낮출 수 있고, 금속 배선 사이의 상호 간섭(cross-talk) 현상을 현저히 감소시킬 수 있는 잇점이 있다.

- <4> 최근 IBM에서 종래의 알루미늄 배선을 사용하지 않고, 전기 전도도가 높은 구리 배선을 사용하여 20 % 이상의 성능 향상을 보인 반도체 시제품을 출시한 바 있다. 반면에 저유전 물질을 적용한 반도체 소자는 적절한 소재 개발의 미비로 아직 시제품이 출시되어 있지 않은 상태이다.
- <5> 종래의 IC, LSI 등의 반도체 소자의 층간 절연 재료는 유전상수가 4.0인 SiO_2 가 대부분이며, 저유전 물질로 플루오린이 도핑된 실리케이트(F-SiO_2)가 일부 소자에 적용되고 있다. 그러나 F-SiO_2 의 경우 플루오린의 함량이 6 % 이상일 경우 열적으로 불안정한 상태가 되어 이 방법으로는 유전상수를 3.5 이하로 낮추기 어려운 문제점이 있다. 최근에 이러한 문제점을 해결하기 위하여 극성이 낮고 열적으로 안정한 여러 가지 유기 및 무기 고분자들이 제시되고 있다.
- <6> 저유전 상수를 갖는 유기 고분자는 플루오린을 함유하거나 또는 함유하지 않은 폴리아미드 수지, 폴리 아릴렌 에테르 수지, 아로마틱 하이드로카본, 및 퍼플루오로 시클로부탄 함유 수지 등이 알려져 있다. 이를 유기 고분자들은 대부분 유전상수가 3.0 이하이나, 일반적으로 유리 전이 온도가 낮아서 고온에서의 탄성을

이 현저히 떨어지고 선팽창 계수가 매우 높다는 문제점이 있다. 또한 플루오린을 함유한 유기 고분자는 이러한 물성들이 더욱 저하된다. 반도체 제조 공정 및 패키징 공정은 공정 중에 200~450 °C의 고온까지 올라가, 이러한 낮은 열적 안정성과 탄성을 띠고 있는 선팽창 계수를 가지는 유기 고분자는 소자 또는 배선판의 신뢰성을 저하시킬 수가 있다.

- <> 최근에는 유기 고분자의 열적 안정성 문제를 해결하기 위하여 알록시실란계 화합물을 이용한 유기실리케이트 중합체 개발이 최근에 진행중이다. 이 방법은 유기 실란을 가수분해, 축합반응시킨 후 경화 공정을 통하여 유기 실리케이트 막을 형성하는 방법이다. 이러한 재료로서 메틸 또는 수소 실세스 퀴옥산은 3.0 이하의 비교적 낮은 유전 상수를 갖고 450 °C에서 열적으로 안정하다. 그러나, 상기 폴리 실세스 퀴옥산은 경화 공정 중에 발생하는 수축 응력으로 1 μm 이상의 두께에서 크랙이 발생하기 쉽다는 문제점이 있다. 또한 상기 폴리 실세스 퀴옥산은 유기 고분자에 비해 상대적으로 높은 기계적 강도를 갖으나, 유전 상수 2.5 이하를 구현하기 위해 가공을 도입할 경우 기계적 물성이 저하된다는 문제점이 있다.
- <> 따라서, 저유전성을 유지하면서 더욱 높은 기계적 물성을 갖는 유기실리케이트에 대한 연구가 더욱 요구되는 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <> 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명은 반도체 소자의 고속화와 소비전력량을 감소시킬 수 있고, 금속 배선의 상호 간섭 현상을 현저히 저하시킬 수 있는 저유전 배선 층간 절연막으로 사용할 수 있는 저유전 물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<10> 본 발명의 다른 목적은 기계적 물성이 우수하면서 동시에 저유전 특성이 우수한 유기실리케이트 고분자와 그의 제조방법, 이를 이용하는 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물, 이 조성물을 적용한 절연막의 제조방법, 및 이로부터 제조되는 절연막을 포함하는 반도체 소자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유기실리케이트 중합체의 제조방법에 있어서,

<12> a) 하이드로 실란화합물을 제공하는 단계;

<13> b) 상기 a)단계의 하이드로 실란화합물을 물 또는 알코올 존재하에서 산화반

<14> 응시키는 단계; 및

<15> c) 용매에

<16> i) 상기 b)단계의 산화된 하이드로 실란화합물 단독; 또는

<17> ii) 상기 b)단계의 산화된 하이드로 실란화합물, 및 실란화합물 또는 실

<18> 란 올리고며

<19> 를 혼합한 후, 물 및 촉매를 가하여 가수분해 및 축합반응시키는 단계

<20> 를 포함하는 유기실리케이트 중합체의 제조방법을 제공한다.

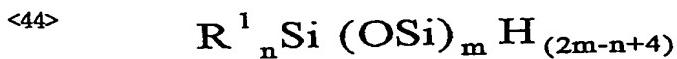
<21> 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 유기실리케이트 중합체를 포함하는 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물, 및 이 조성물이 도포되어 경화된 반도체 소자의 절연막을 제공한다.

<22> 구체적으로는, 반도체 소자의 절연막 형성용 조성물에 있어서,

- <23> a) 상기 유기실리케이트 중합체의 제조방법으로 제조되는 유기실리케이트 중합체; 및
- <24> b) 유기용매
- <25> 를 포함하는 절연막 형성용 조성물을 제공한다.
- <26> 또한 상기 절연막 형성용 조성물은
- <27> c) 유기분자, 유기폴리머, 유기 텐드리머, pH 조정제, 콜로이드상 실리카, 및 계면 활성제로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- <28> 또한 본 발명은 반도체 소자의 절연막의 제조방법에 있어서,
- <29> a) 상기 유기실리케이트 중합체의 제조방법으로 제조되는 유기실리케이트 중합체를 제공하는 단계;
- <30> b) 상기 a)단계의 유기실리케이트 중합체, 및 필요시 첨가제를 용매에 용해하는 단계;
- <31> c) 상기 b)단계의 유기실리케이트 중합체의 용액을 반도체 소자의 기재에 도포하는 단계; 및
- <32> d) 상기 c)단계의 도포되는 절연막을 건조 및 소성하는 단계
- <33> 를 포함하는 절연막의 제조방법 및 이 제조방법으로 제조되는 절연막을 포함하는 반도체 소자를 제공한다.
- <34> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <35> 본 발명자들은 기계적 물성과 저유전 특성이 우수한 물질에 대하여 연구하던 중, 하이드로 실란화합물을 산화반응시키고, 산화된 실란화합물을 단독으로, 또는 실란화합

물 또는 실란 올리고머과 함께 가수분해 및 축합반응시켜 유기실리케이트 중합체를 제조한 결과, 기계적 물성과 저유전 특성이 동시에 우수할 뿐만 아니라, 이를 적용한 절연막의 절연성이 우수하고, 도막의 균일성, 유전율 특성, 도막의 기계적 물성이 우수함을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

- <40> 본 발명은 하이드로 실란화합물을 산화시키고, 이 산화물을 가수분해 및 축합하여 유기실리케이트 중합체를 제조하는 방법, 이를 함유하는 절연막 형성용 조성물, 이 조성물을 도포하고 경화하여 제조되는 절연막의 제조방법, 및 이로부터 제조되는 절연막을 포함하는 반도체 소자를 제공하는 것이다.
- <41> 본 발명은 물 또는 알코올 존재하에서 하이드로 실란화합물을 산화시키고, 상기 산화된 실란화합물을 용매의 존재하에서 물과 촉매를 첨가하고 가수분해 및 축중합 반응시키는 방법으로 일정한 분자량의 유기실리케이트 중합체를 얻을 수 있다. 또한 본 발명은 물 또는 알코올 존재하에서 하이드로 실란화합물을 산화시키고, 상기 산화된 실란화합물과 실리콘, 산소, 탄소, 수소로 구성된 실란화합물 또는 실란올리고머를 혼합하여 용매의 존재하에서 물과 촉매를 첨가하고 가수분해, 축중합 반응시키는 방법으로 일정한 분자량의 유기실리케이트 중합체를 얻을 수 있다.
- <42> 본 발명에서 사용되는 상기 하이드로 실란화합물은 하이드로젠을 함유하는 유기 실란올리고머이면 어느 것이나 사용가능하며, 특히 하기 화학식 1로 표시되는 하이드로 실란올리고머, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 사이클릭 하이드로 실란 올리고머인 것이 바람직하다.
- <43> [화학식 1]



- <45> 상기 화학식 1의 식에서,
- <46> R^1 은 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,
- <47> m 은 1 내지 20의 정수이고,
- <48> n 은 1 내지 20의 정수이다.
- <49> [화학식 2]
- <50> $H_k \boxed{SiO}_l (R^2)_{2l-k}$
- <51> 상기 화학식 2의 식에서,
- <52> R^2 는 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,
- <53> k , 및 l 은 각각 3 내지 10의 정수이다.
- <54> 상기 하이드로 실란화합물은 하이드록시 또는 알록시 관능기를 갖지 않는 것이 일반적이나, 산화반응 전에 일정량의 하이드록시 또는 알록시 관능기를 포함할 수도 있다.
- <55> 본 발명의 하이드로 실란화합물의 산화반응은 촉매, 또는 산화제를 추가로 사용할 수 있다. 상기 촉매는 Pd, Pt, 또는 Rh 등의 금속 촉매를 사용할 수 있으며, 상기 산화제는 당량을 사용하는 산화제인 폐록사이드(peroxide)류를 사용할 수 있다. 상기 폐록

사이드류는 제한 없이 사용가능하며, 그 예로는 다이메틸다이옥시레인 등의 옥시레인류 등이 있다.

<56> 본 발명에 사용되는 상기 실란화합물 또는 실란올리고머는 실리콘, 산소, 탄소, 수소로 구성된 실란화합물 또는 실란올리고머이면 어느 것이나 사용가능하고, 특히 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표시되는 실란화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<57> [화학식 3]



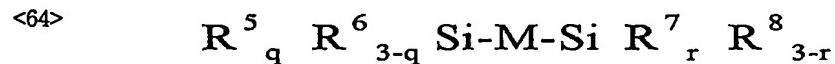
<59> 상기 화학식 3의 식에서,

<60> R^3 는 각각 독립적으로 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

<61> R^4 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,

<62> p 는 0 내지 2의 정수이다.

<63> [화학식 4]



<65> 상기 화학식 4의 식에서,

<66> R^5 및 R^7 는 각각 독립적으로 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

- <67> R^6 및 R^8 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알콕시이고,
- <68> M은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 또는 페닐렌이고,
- <69> q, 및 r은 각각 0 내지 2의 정수이다.
- <70> 본 발명의 유기실리케이트 중합체 제조에 사용된 용매는 산화된 실란화합물, 물, 및 촉매를 적절히 혼합하거나, 또는 상분리 상태에서 가수분해, 축합반응에 지장을 초래하지 않으면 큰 제한은 없다. 그 예로는, n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, 2,2,4-트리메틸펜탄, 시클로 헥산, 또는 메틸시클로 헥산 등의 지방족 탄화 수소계 용매; 벤젠, 툴루엔, 크실렌, 트리메틸 벤젠, 에틸 벤젠, 또는 메틸 에틸 벤젠 등의 방향족 탄화 수소계 용매; 메틸알콜, 에틸알콜, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, 4-메틸 2-펜тан올, 시클로 헥사놀, 메틸시클로 헥사놀, 또는 글리세롤 등의 알코올계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 디에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 또는 아세틸아세톤 등의 케톤계 용매; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로 퓨란, 에틸에테르, n-프로필에테르, i-프로필에테르, n-부틸에티르, 디글라임, 디옥신, 디메틸디옥신, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에틸렌글리콜 디에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 디에틸에테르, 또는 프로필렌글리콜 디프로필에테르 등의 에테르계 용매; 디에틸카보네이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, i-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 에틸락테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르아세

테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 디아세테이트, 또는 프로필렌글리콜 디아세테이트 등의 에스테르계 용매; 또는 N-메틸파롤리돈, 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, N-에틸포름아마이드, N,N-디메틸포름아마이드, N,N-디에틸포름아마이드, N-메틸아세트아마이드, N-에틸아세트아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, 또는 N,N-디에틸아세트아마이드 등의 아미드계 용매 등이 있다.

<71> 상기 가수분해 및 축합반응에 사용된 용매들은 반응 후 모두 제거하여 유기실리케이트 중합체 오일 또는 분말을 얻고, 다시 이 유기실리케이트 중합체를 막 형성용 유기용매에 녹여 사용하거나, 또는 가수분해 및 축합반응에 사용된 용매 중 코팅성에 나쁜 영향을 주는 용매, 물, 및 반응 부산물을 모두 또는 일정량 제거한 후 직접 막형성에 사용할 수 있다. 상기 용매들은 1 종 또는 2 종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

<72> 본 발명에서는 가수분해, 축합반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 가수분해, 축합반응에 사용되는 촉매는 산 촉매, 또는 염기 촉매를 사용할 수 있다. 상기 사용가능한 산촉매로는 큰 제한이 없으며, 예를 들면 염산, 질산, 황산, 인산, 불산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플로로아세트산, 옥살산, 말론산, 술폰산, 프탈산, 푸마르산, 구연산, 말레산, 올레산, 메틸말론산, 아디프산, p-아미노벤조산, 또는 p-톤루엔술폰산 등이 있다. 상기 사용가능한 염기 촉매로는 큰 제한이 없으나, 형성된 절연막이 반도체 소자용으로 사용될 경우, 나트륨, 칼륨 등의 반도체 소자에 악영향을 미치는 금속 이온을 포함하지 않는 것이 좋으며, 바람직하게는 암

모니아수, 또는 유기 아민을 사용하는 것이다. 또한, 무기 염기를 사용할 경우에는 가수분해, 축합반응 후 금속이온을 모두 제거한 후 코팅 조성물로 사용한다. 상기 산 촉매, 또는 염기 촉매는 1 종 또는 2 종 이상을 동시에 사용할 수 있다.

<73> 상기 촉매의 첨가량은 반응 조건에 따라 조절이 가능하며, 바람직하게는 사용된 총 실란화합물 1 몰에 대해 0.000001 내지 2 몰을 사용하는 것이다. 상기 첨가량이 실란화합물 1 몰 당 2 몰을 초과할 경우에는 낮은 농도에서도 반응 속도가 매우 빨라 분자량 조절이 어렵고, 쉽게 겔이 발생할 우려가 있다.

<74> 상기 촉매의 사용방법에 있어서, 조성물을 산 촉매, 또는 염기 촉매를 이용하여 단계적으로 가수분해 축합반응할 수 있다. 일례로, 산으로 가수 분해 축합반응을 행한 후 염기로 다시 반응시키거나, 또는 염기로 먼저 가수분해 축합반응을 행하고 다시 산으로 반응할 수 있다. 또한 산 촉매와 염기 촉매로 각각 반응시킨 후 축합물을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<75> 상기 가수분해 축합반응시 반응 온도는 0 내지 100 °C인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15 내지 80 °C인 것이다. 이때 얻어지는 가수분해 축합물의 중량 평균 분자량은 폴리스틸렌 환산분자량으로 비교하여 500 이상이며, 절연막에 적용시에는 500 내지 1,000,000인 것이 바람직하다.

<76> 본 발명에서 얻어지는 절연막 형성용 코팅 조성물에는 절연막의 밀도를 낮추기 위하여 유기분자, 유기폴리머, 텐드리머를 일정량 첨가해도 좋다. 유기물의 종류에는 큰 제한은 없으며, 200 내지 450 °C에서 열분해가 가능한 물질로 상기 유기실리케이트 중합체 제조 후 절연막 형성용 조성물에 첨가하여 사용하거나 유기실리케이트 중합체 제조시 첨가할 수 있다.

- <77> 본 발명에서 얻어지는 절연막 형성용 조성물에는 그 밖의 첨가제로 pH 조정제, 콜로이드 상태 실리카, 계면활성제 등의 성분을 그 목적에 맞게 일정량 첨가해도 좋다.
- <78> 본 발명의 조성물의 전 고형분의 농도는 2 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 40 중량%가 절연막의 막 두께와 보전 안정성을 고려하여 적당하다. 여기에서 고형분 농도는 상기 유기용매의 종류 및 사용량에 의하여 조절이 가능하다.
- <79> 본 발명의 절연막 형성용 조성물은 실리콘 웨이퍼, SiO_2 웨이퍼, SiN 웨이퍼, 화합물 반도체 등의 기재에 도포함으로서 형성된다. 절연막의 형성 방법은 스팬코트법, 침지법, 룰 코트법, 스프레이법 등을 사용할 수 있으며, 이들의 방법을 사용하여 일정 두께의 막을 형성하는 것이 가능하다. 특히, 반도체 장치의 다층회로 충간 절연막을 제조할 경우에는 스팬 코트법을 사용하는 것이 좋다.
- <80> 상기 막의 두께는 조성물의 점도와 스팬코우터의 회전 속도를 변화시켜 조절할 수 있으며, 통상적으로 반도체 장치의 다층회로구조의 충간 절연막으로 사용하는 경우에 있어서는 0.1 내지 2 μm 인 것이 적당하다.
- <81> 코팅 후에는 건조공정과 소성(경화)공정을 거쳐 3차원 구조의 유기실리케이트 고분자 절연막을 형성할 수 있다. 건조공정은 통상적으로 프리베이크(pre-bake) 공정과 소프트베이크(soft-bake) 공정을 포함하는 것을 의미한다. 프리베이크 공정 중에 사용한 유기 용매를 서서히 증발시키고, 소프트베이크 공정 중에 관능기의 일정량을 가교시킨 다음, 소성공정 중 잔류 관능기를 최종적으로 반응시킨다. 상기 건조는 30 내지 350 °C의 온도에서, 소성은 350 °C 이상의 온도에서 실시하는 것이 좋으며, 특히 소성온도는 350 내지 500 °C의 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 소성온도가 350 °C 미만일 경우에는 유리실리케이트 고분자의 축중합이 완전히 일어나지 않아, 막의 강도가

저하되고, 잔류관능기의 존재로 인하여 유전 특성이 저하될 수 있다. 소성온도의 상한은 본 발명의 유기실리케이트 절연막의 열적 안정성과 이를 이용하여 제조된 반도체 소자에 의존한다.

<82> 건조공정과 소성공정은 연속적으로 일정한 속도로 승온시키면서 할 수 있고 또한, 단속적으로 실시할 수도 있다. 단속적으로 실시할 경우, 건조 및 소성 공정을 각각 1분 내지 5 시간 동안 수행하는 것이 적당하다. 이때 가열방법은 핫플레이트, 오븐, 퍼니스 등을 사용할 수 있고, 가열 분위기는 질소, 아르곤, 헬륨 등과 같은 불활성 기체분위기, 산소함유 기체(예를 들면, 공기 등) 등과 같은 산소 분위기, 진공상태, 또는 암모니아 및 수소를 함유하는 기체 분위기 하에서 수행할 수 있다. 상기 가열방법은 건조공정과 소성공정이 모두 같은 가열방법으로 행하여도 좋고, 각각 다른 방법으로 행하는 것도 가능하다.

<83> 건조공정과 소성공정을 거친 후 필요에 따라 절연막 내부의 하이드록시기 양을 최소화하기 위하여 표면처리를 할 수 있다. 표면처리 방법은 일반적으로 알려진 헥사메틸디실라잔, 알킬알콕시실란, 또는 알킬아세톡시실란 등과 같은 실릴화 화합물을 사용하거나, 또는 수소와 같은 환원 분위기 또는 플루오린 함유 가스 하에서 소성하면 표면처리가 가능하다. 절연막의 실릴화 처리 방법은 실릴화 화합물 또는 용매에 희석한 실릴화 화합물에 침지 또는 스피n 코팅시키거나, 실릴화 화합물의 증기 분위기에서 행하는 것이 가능하고, 실릴화 처리 후, 절연막을 100 내지 400 °C에 가열하는 것이 바람직하다.

<84> 이처럼 하여 얻어지는 막은 절연성이 우수하고, 도막의 균일성, 도막의 내크랙성, 도막의 표면 강도가 모두 우수하기 때문에, LSI, 시스템 LSI, DRAM, SDRAM, RDRAM,

D-RDRAM 등의 반도체 소자용 층간 절연막, 반도체 소자 층간 캡핑막(capping layer), 하드 마스크막(hard mask layer), 및 에치 스톱막(etch stop layer), 반도체 소자의 표면 코팅막 등의 보호막, 다층배선 기판의 층간 절연막, 액정표시 소자용의 보호막, 절연 방지막 등의 용도로 사용하기에 좋다.

<85> 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<86> [실시예]

<87> 실시예 1

<88> (하이드로 실란화합물의 산화 반응)

<89> 반응 용기에 증류수 15 g, 테트라하이드로퓨란 30 g, Pd/C(10 %) 파우더 500 mg를 넣어 섞은 후, 반응 용기의 온도를 0 °C로 유지하였다. 상기 용액에 테트라메틸시클로테트라실록산 10 g을 천천히 가하고, 밤샘(overnight) 반응시켰다. 반응 후 용액을 필터하여 금속촉매를 제거하고, 유기용매를 진공에서 제거하여 11 g의 테트라올이 녹아있는 하이드로 실록산 산화반응물 19 g을 수득하였다.

<90> (유기실리케이트 중합체 제조)

<91> 상기 수득한 하이드로 실록산 산화반응물 8.3 g, 및 테트라하이드로퓨란 12 g을 반응 용기에 넣었다. 상기 용액에 72 mg의 염화수소를 녹인 증류수 1.4 g을 천천히 첨가한 후, 온도를 70 °C로 올려 밤샘(overnight) 반응시켰다. 반응 완료 후, 반응 용액을 에테르로 희석시키고 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 쟁여주었다. 얻어진 유기층의 물

을 건조제를 이용하여 제거한 후, 진공에서 유기용매를 제거하고, 파우더 상태의 생성물을 수득하였다.

<92> (절연막의 제조)

<93> 상기 수득한 유기실리케이트 중합체를 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트에 용해한 용액을 실리콘웨이퍼 위에 스플로팅하여 박막을 얻고, 질소 분위기하에 425 °C의 온도에서 1 시간 동안 경화하여 절연막을 제조하였다.

<94> 실시예 2

<95> (하이드로 실란화합물의 산화 반응)

<96> 반응 용기에 메탄올 100 g, Pd/C(10 %) 파우더 300 mg를 넣어 섞은 후, 반응 용기의 온도를 0 °C로 유지하였다. 상기 용액에 테트라메틸시클로테트라실록산 50 g을 천천히 가하고, 밤샘(overnight) 반응시켰다. 반응 후 용액을 필터하여 촉매를 제거하고, 유기용매를 진공에서 제거하여 하이드로 실록산 산화반응물 72 g을 수득하였다.

<97> (유기실리케이트 중합체 제조)

<98> 상기 수득한 하이드로 실록산 산화반응물 6.5 g, 테트라하이드로퓨란 16 g, 및 메탄올 4.6 g을 반응 용기에 넣었다. 상기 용액에 75 mg의 염화수소를 녹인 종류수 6.5 g을 천천히 첨가한 후, 온도를 70 °C로 올려 밤샘(overnight) 반응시켰다. 반응 완료 후, 반응 용액을 에테르로 희석시키고 종류수로 pH가 중성이 될 때까지 씻어주었다. 얻어진 유기층의 물을 건조제를 이용하여 제거한 후, 진공에서 유기용매를 제거하고, 파우더 상태의 생성물을 수득하였다.

<99> (절연막의 제조)

<100> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 절연막을 제조하였다.

<101> 실시예 3

<102> (하이드로 실란화합물의 산화 반응)

<103> 반응용기에 메틸디메톡시 실란 10 g, 메탄올 1.2 g, 및 테트라하이드로퓨란 8.36 g 을 넣어 섞은 후, 34 mg의 염화수소가 녹아있는 증류수 1.4 g을 0 °C에서 천천히 첨가 한다. 상기 용액을 상온에서 12 시간 동안 반응시키고, 진공에서 물, 용매, 산축매를 제거하여 5.3 g의 하이드로 실란 부분가수분해 축합물을 수득하였다. 이 부분가수분해 축합물에 증류수 8 g, 테트라하이드로퓨란 16 g, 및 Pd/C(10 %) 파우더 300 mg을 혼합한 후, 밤샘(overnight) 반응시켰다. 반응 후 용액을 필터하여 축매를 제거하고, 유기용매를 진공에 제거하여 8.4 g의 산화반응물을 수득하였다.

<104> (유기실기실리케이트 중합체 제조)

<105> 상기 수득한 산화반응물을 30 g의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 여기에 108 mg의 염화수소가 녹아있는 증류수 5.3 g을 천천히 가하였다. 첨가 후, 온도를 70 °C로 올려 12 시간 동안 반응시켰다. 반응 완료 후, 반응용액을 에테르에 희석시키고, 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 씻어주었다. 얻어진 유기층의 물을 건조제를 이용하여 제거한 후, 진공에서 유기용매를 제거하고, 파우더 상태의 생성물을 수득하였다.

<106> (절연막의 제조)

<107> 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 절연막을 제조하였다.

<108> 실시예 4

<109> (유기실기실리케이트 중합체 제조)

<110> 상기 실시예 1에서 수득한 하이드로 실록산 산화반응물 5.1 g(물 포함), 테트라메톡시실란 1.5 g, 및 테트라하이드로퓨란 9 g을 반응 용기에 넣고, 여기에 256 mg의 말론산을 녹인 증류수 2.1 g을 천천히 첨가하였다. 첨가 후, 온도를 70°C로 올려 밤샘(overnight) 반응시켰다. 반응 완료 후, 반응 용액을 에테르로 회석시키고 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 씻어주었다. 얻어진 유기층의 물을 건조제를 이용하여 제거한 후, 진공에서 유기용매를 제거하고, 파우더 상태의 생성물을 수득하였다.

<111> (절연막의 제조)

<112> 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 절연막을 제조하였다.

<113> 비교예

<114> (유기실기실리케이트 중합체 제조)

<115> 반응 용기에 메틸트리메톡시실란 10 g, 및 테트라하이드로퓨란 16.3 g을 넣고, 여기에 80 mg의 염화수소를 녹인 증류수 7.93 g을 천천히 첨가하였다. 첨가 후 온도를 70°C로 올려 밤샘(overnight) 반응시켰다. 반응 완료 후, 반응 용액을 에테르로 회석시키고 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 씻어주었다. 얻어진 유기층의 물을 건조제를 이용하여 제거한 후, 진공에서 유기용매를 제거하고, 파우더 상태의 생성물을 수득하였다.

<116> (절연막의 제조)

<117> 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 절연막을 제조하였다.

<118> 실험예

<119> 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예에서 제조한 절연막의 유전 특성과 기계적 물성을 하기와 같은 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<120> ㄱ) 유전 특성 - MIS(Metal/Insulator/Semiconductor) 방식에 의해 유전상수

<121> 를 측정하였다.

<122> ㄴ) 기계적 물성 - 하지트론(Hysitron Inc.)의 트리보인덴터(TriboIndenter)

<123> 를 사용하여 탄성을과 강도를 측정하였다.

<124> 【표 1】

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예
유전 상수	2.72	2.73	2.73	2.81	2.74
기계적 물성	E= 4.7 Gpa	E= 4.6 Gpa	E= 4.3 Gpa	E= 8.1 Gpa	E= 3.4 Gpa

<125> 상기 표 1을 통하여, 본 발명에 따라 제조한 실시예 1 내지 4의 절연막은 비교예의 절연막과 비교하여 저유전 특성이 우수하고, 동시에 기계적 물성이 우수함을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<126> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 제조한 유기실리케이트 중합체는 반도체 소자의 고속화와 소비전력량을 감소시킬 수 있고, 금속 배선의 상호 간섭 현상을 현저히 저하시킬 수 있는 저유전 배선 층간 절연막으로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 이를 절연막에 적용한 막은 절연성이 우수하고, 도막의 균일성, 유전율 특성, 도막의 기계적 물성이 모두 우수한 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

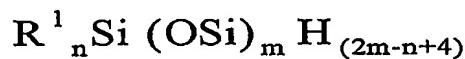
- a) 하이드로 실란화합물을 제공하는 단계;
- b) 상기 a)단계의 하이드로 실란화합물을 물 또는 알코올 존재하에서 산화반응시키는 단계; 및
- c) 용매에
 - i) 상기 b)단계의 산화된 하이드로 실란화합물 단독; 또는
 - ii) 상기 b)단계의 산화된 하이드로 실란화합물, 및 실란화합물 또는 실란 올리고머를 혼합한 후, 물 및 촉매를 가하여 가수분해 및 축합반응시키는 단계를 포함하는 유기실리케이트 중합체의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 a)단계의 하이드로 실란화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 하이드로 실란을 올리고머, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 사이클릭 하이드로 실란 올리고머인 유기실리케이트 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



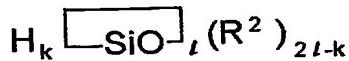
상기 화학식 1의 식에서,

R^1 은 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

m 은 1 내지 20의 정수이고,

n 은 1 내지 20의 정수이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서,

R^2 는 각각 독립적으로 수소, 불소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 치환되지 않거나 불소로 치환된 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

k , 및 l 은 각각 3 내지 10의 정수이다.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 산화반응은 Pd, Pt, 및 Rh으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 촉매, 또는 페록사이드(peroxide)류의 산화제를 추가로 포함되는 유기실리케이트 중합체의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

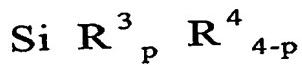
상기 c) ii) 단계의 실란화합물 또는 실란을리고머는 실리콘, 산소, 탄소, 수소로 구성된 실란화합물 또는 실란을리고머인 유기실리케이트 중합체의 제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 c) ii) 단계의 실란화합물 또는 실란을 리고머가 하기 화학식 3, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 실란화합물인 유기실리케이트 중합체의 제조방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3의 식에서,

R^3 는 각각 독립적으로 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^4 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1

내지 4의 알콕시이고,

p 는 0 내지 2의 정수이며,

[화학식 4]



상기 화학식 4의 식에서,

R^5 및 R^7 는 각각 독립적으로 수소, 아릴, 비닐, 알릴, 또는 불소로 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

R^6 및 R^8 는 각각 독립적으로 아세톡시, 하이드록시, 또는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄

소수 1 내지 4의 알콕시이고,

20020021140

출력 일자: 2003/4/8

M은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌 또는 폐닐렌이고,

q, 및 r은 각각 0 내지 2의 정수이다.

【청구항 6】

제1항 기재의 방법으로 제조되는 유기실리케이트 중합체.

【청구항 7】

반도체 소자의 절연막 형성용 조성물에 있어서,

- a) 제1항 기재의 제조방법으로 제조되는 유기실리케이트 중합체; 및
- b) 유기용매

를 포함하는 절연막 형성용 조성물.

【청구항 8】

제7항에 있어서,

- c) 유기분자, 유기폴리머, 유기 덴드리머, pH 조정제, 콜로이드상 실리카, 및 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 첨가제
- 를 추가로 포함하는 절연막 형성용 조성물.

【청구항 9】

반도체 소자의 절연막의 제조방법에 있어서,

- a) i) 하이드로 실란화합물을 제공하는 단계;
- ii) 상기 i) 단계의 하이드로 실란화합물을 물 또는 알코올 존재하에서 산

화반응시키는 단계; 및

iii) 용매에

ㄱ) 상기 ii) 단계의 산화된 하이드로 실란화합물 단독; 또는

ㄴ) 상기 ii) 단계의 산화된 하이드로 실란화합물, 및 실란화합물 또는
실란 올리고머

를 혼합한 후, 물 및 촉매를 가하여 가수분해 및 축합반응시켜 제조되
는 유기실리케이트 중합체를 제공하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 유기실리케이트 중합체를 용매에 용해하는 단계;

c) 상기 b) 단계의 유기실리케이트 중합체의 용액을 반도체 소자의 기재에 도
포하는 단계; 및

d) 상기 c) 단계의 도포되는 절연막을 건조 및 소성하는 단계
를 포함하는 절연막의 제조방법.

【청구항 10】

제9항 기재의 방법으로 제조되는 반도체 소자의 절연막.

【청구항 11】

제9항 기재의 방법으로 제조되는 반도체 소자의 절연막을 포함하는 반도체 소자.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.